

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Muneo KUDO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: SPHERICAL SILICA-TITANIA-BASED FINE PARTICLES SURFACE-TREATED WITH SILANE,
PRODUCTION PROCESS THEREFOR, AND EXTERNAL ADDITIVE FOR ELECTROSTATICALLY
CHARGED IMAGE DEVELOPING TONER USING SAME

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Japan | 2003-134393 | May 13, 2003 |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon


C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 5月13日

出願番号
Application Number: 特願2003-134393
[ST. 10/C]: [J. P 2003-134393]

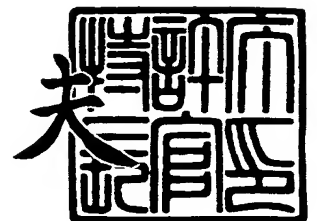
出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

出願
特許
庁
印

2004年 3月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3017137

【書類名】 特許願

【整理番号】 P011371-0

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08
C01B 33/18
C08K 3/36

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 工藤 宗夫

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 山谷 正明

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3 - 6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

【電話番号】 03-3219-6741

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043579

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子、その製造方法、および、それを用いた静電荷像現像用トナー外添剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン原子の含有量が0.001～5重量％であり、鉄粉との摩擦帯電量が-100～-300 $\mu\text{C/g}$ であり、嵩密度が0.2～0.4g/mlであり、粒子径が0.01～5 μm であるシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子。

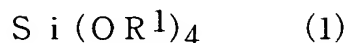
【請求項 2】

(A) SiO_2 単位および TiO_2 単位からなる親水性球状シリカチタニア微粒子の表面に $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$ 単位〔式中、 R^5 は置換または非置換の、炭素原子数1～20の1価炭化水素基である〕を導入し、疎水性球状シリカチタニア微粒子を得る工程と、

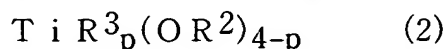
(B)得られた疎水性球状シリカチタニア微粒子の表面に $\text{R}^7_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位〔式中、 R^7 は同一または異なり、置換または非置換の、炭素原子数1～6の1価炭化水素基である〕を導入する工程と、
を有する、請求項1に記載のシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記(A)工程において用いられる親水性球状シリカチタニア微粒子が、一般式(1)：

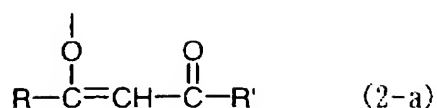


〔式中、 R^1 は同一または異なり、炭素原子数1～6の1価炭化水素基である〕で示される4官能性シラン化合物もしくはその部分加水分解生成物またはこれらの混合物、および、一般式(2)：



〔式中、 R^2 は同一または異なり、炭素原子数1～20の1価炭化水素基であり、 R^3 は、一般式(2-a)：

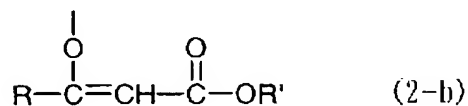
【化1】



(式中、RおよびR' は、同一または異なり、炭素原子数1～6の1価炭化水素基である)

で表されるβ-ジケトンのエノール体残基、または、一般式(2-b)：

【化2】



(式中、RおよびR' は、同一または異なり、上記のとおりである)

で表されるβ-ケトエステルのエノール体残基であり、pは0～2の整数である]

で示される4官能性チタン化合物の混合物を、塩基性物質を含む親水性有機溶媒と水との混合液中で加水分解、縮合して、親水性球状シリカチタニア微粒子を生成させる工程を有する方法により得られたものであることを特徴とする請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記親水性有機溶媒が、一般式(3)：



[式中、R⁴は炭素原子数1～6の1価炭化水素基である]

で示されるアルコール溶媒である請求項3に記載の製造方法。

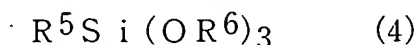
【請求項5】

前記塩基性物質が、アンモニアである請求項3または4に記載の製造方法。

【請求項6】

前記(A)工程が、前記親水性球状シリカチタニア微粒子を含む水性分散液また

は水-親水性有機溶媒の混合溶媒分散液に、一般式(4)：

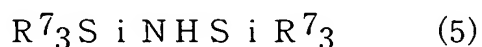


[式中、 R^5 は置換または非置換の、炭素原子数1～20の1価炭化水素基であり、 R^6 は同一または異なり、炭素原子数1～6の1価炭化水素基である]

で示される3官能性シラン化合物もしくはその部分加水分解生成物またはこれらの混合物を添加して、親水性球状シリカチタニア微粒子表面を処理し、疎水性球状シリカチタニア微粒子水性分散液を得ることを有する請求項2～5のいずれか1項に記載の製造方法。

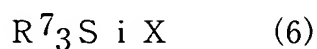
【請求項7】

前記(B)工程が、前記疎水性球状シリカチタニア微粒子水性分散液の分散媒をケトン系溶媒に変換し、疎水性球状シリカチタニア微粒子ケトン系溶媒分散液を得ることと、該疎水性球状シリカチタニア微粒子ケトン系溶媒分散液に一般式(5)：



[式中、 R^7 は同一または異なり、置換または非置換の、炭素原子数1～6の1価炭化水素基である]

で示されるシラザン化合物もしくは一般式(6)：



[式中、 R^7 は同一または異なり、上記のとおりであり、XはOH基または加水分解性基である]

で示される1官能性シラン化合物またはこれらの混合物を添加し、前記疎水性球状シリカチタニア微粒子表面に残存する反応性基をトリオルガノシリル化することと、を有する請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】

前記ケトン系溶媒が、メチルイソブチルケトンである請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】

請求項1に記載のシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子からなる静電荷像現像用トナー外添剤。

【発明の詳細な説明】**【 0 0 0 1 】****【発明の属する技術分野】**

本発明はシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子、特には高分散性、低凝集性を有するシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子に関するものである。さらに、高画質化のために用いる小粒径トナー用の外添剤に関する。

【 0 0 0 2 】**【従来の技術】**

電子写真法等で使用する乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別できる。これらの現像剤を用いてコピー操作を行う場合、プロセス適合性を有するためには、現像剤が流動性、耐ケーキング性、定着性、帯電性、クリーニング性等に優れていることが必要である。特に、流動性、耐ケーキング性、定着性、クリーニング性を高めるために、無機微粒子をトナーに添加することがしばしば行われている。しかしながら、無機微粒子の分散性がトナー特性に大きな影響を与え、分散性が不均一な場合には、流動性、耐ケーキング性、定着性に所望の特性が得られなかったり、クリーニング性が不十分になって、感光体上にトナー固着等が発生し、黒点状の画像欠陥が生じたりする原因となることがあった。これらの問題点を改善する目的で、無機微粒子の表面を疎水化处理したものが種々提案されている（特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3）。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、より高画質化を図るために有機感光体を使用したり、より小粒径のトナーを使用したりする場合には、上記の無機微粒子を使用したのでは十分な性能が得られない。有機感光体は無機感光体に比べてその表面が柔らかく、そして、反応性も高いので寿命が短くなりやすい。したがって、このような有機感光体を用いた場合には、トナーに添加された無機微粒子によって感光体の変質や削れが生じ易い。また、トナーを小粒径にした場合には、通常用いられる粒子径のトナーと比較して粉体流動性が悪いので、無機微粒子をより多量に添加しなければならなくなり、その結果、無機微粒子が感光体へのトナー付着の原因となる

ことがあった。

【0 0 0 4】

そこで、アルコキシシランの加水分解で製造した親水性球状シリカ微粒子を特定のシラン処理方法によって疎水化することが提案されている（特許文献4）。しかし、この方法で得られたシリカ微粒子は帯電量が低く、トナー外添剤として使用しても、トナーに必要な帯電を与えることができないという問題点を有していた。

【0 0 0 5】

また、複合無機酸化物として金属アルコキシドの加水分解で製造した球状シリカチタニア微粒子が知られている（特許文献5）。しかし、この球状シリカチタニア微粒子は、表面が親水性で分散性が不十分であり、帯電の環境依存性が大きいという問題点を有していた。

【0 0 0 6】

【特許文献1】

特開昭46-5782号公報

【特許文献2】

特開昭48-47345号公報

【特許文献3】

特開昭48-47346号公報

【特許文献4】

特開2000-330328号公報

【特許文献5】

特公平1-38043号公報

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、有機感光体との反応や相互作用がないため感光体の変質や削れが生じにくく、分散性に優れており、流動性が良好であるため感光体へのトナー付着が生じない、さらに、トナーに必要な帯電量を付与することができ、環境状態に依存されない帯電性を持つシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子か

らなるトナー用外添剤を提供することである。

また、本発明の他の課題は、前記トナー外添剤の製造に有用な前記シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子、および、その製造方法を提供することである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、本発明は、チタン原子の含有量が0.001～5重量%であり、鉄粉との摩擦帯電量が-100～-300 μ C/gであり、高密度が0.2～0.4g/mlであり、粒子径が0.01～5 μ mであるシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子を提供する。

また、本発明は、

(A) SiO_2 単位および TiO_2 単位からなる親水性球状シリカチタニア微粒子の表面に $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$ 単位〔式中、 R^5 は置換または非置換の、炭素原子数1～20の1価炭化水素基である〕を導入し、疎水性球状シリカチタニア微粒子を得る工程と、

(B) 得られた疎水性球状シリカチタニア微粒子の表面に $\text{R}^7\text{SiO}_{1/2}$ 単位〔式中、 R^7 は同一または異なり、置換または非置換の、炭素原子数1～6の1価炭化水素基である〕を導入する工程と、
を有する、前記シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の製造方法を提供する。

さらに、本発明は、前記シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子からなる静電荷像現像用トナー外添剤を提供する。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

<シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の合成>

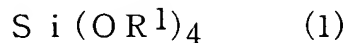
まず、本発明のシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の製造方法について詳細に説明する。該シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子は、親水性球状シリカチタニア微粒子を出発材料として、該親水性球状シリカチタニア微粒子

の表面を疎水化処理する工程 ((A)工程) と、得られる疎水性球状シリカチタニア微粒子の表面をトリオルガノシリル化処理する工程 ((B)工程) とを有する方法により得られる。

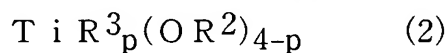
【0010】

—親水性球状シリカチタニア微粒子の合成—

本発明の方法において、(A)工程の出発材料として使用される親水性球状シリカチタニア微粒子は、特に限定されず、例えば、一般式(1)：

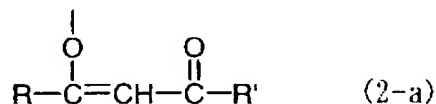


[式中、 R^1 は同一または異なり、炭素原子数1～6の1価炭化水素基である]
で示される4官能性シラン化合物もしくはその部分加水分解生成物またはこれらの混合物、および、一般式(2)：



[式中、 R^2 は同一または異なり、炭素原子数1～20の1価炭化水素基であり、 R^3 は、一般式(2-a)：

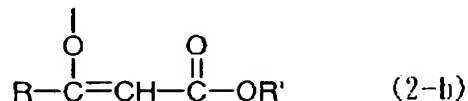
【化3】



(式中、 R および R' は、同一または異なり、炭素原子数1～6の1価炭化水素基である)

で表される β -ジケトンのエノール体残基、または、一般式(2-b)：

【化4】



(式中、 R および R' は、同一または異なり、上記のとおりである)

で表される β -ケトエステルのエノール体残基であり、 p は0～2の整数である

]

で示される 4 官能性チタン化合物の混合物を、塩基性物質を含む親水性有機溶媒と水との混合液中で加水分解、縮合することにより得られる。この方法の場合には、親水性球状シリカチタニア微粒子は水-親水性有機溶媒の混合溶媒分散液として得られる。なお、後述するように、必要に応じて、該親水性球状シリカチタニア微粒子混合溶媒分散液の分散媒を水に変換することによって、親水性球状シリカチタニア微粒子水性分散液を調製することができる。

【0011】

上記一般式(1)中、 R^1 は、好ましくは炭素原子数 1~4、特に好ましくは 1~2 の 1 価炭化水素基である。 R^1 で表される 1 価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、特に好ましくは、メチル基、エチル基が挙げられる。

【0012】

上記一般式(1)で示される 4 官能性シラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、テトラフェノキシシラン等が挙げられ、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、特に好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが挙げられる。また、一般式(1)で示される 4 官能性シラン化合物の部分加水分解生成物としては、例えば、メチルシリケート、エチルシリケート等が挙げられる。

【0013】

上記一般式(2)中、 R^2 は、好ましくは炭素原子数 3~4、特に好ましくは 3 の 1 価炭化水素基である。 R^2 で表される 1 価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、オクタデシル基、イソプロペニル基等が挙げられ、好ましくは、イソプロピル基、ブチル基、特に好ましくは、イソプロピル基が挙げられる。

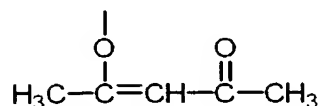
【0014】

一般式(2)中の R^3 を示す一般式(2-a)および(2-b)中の R および R' で示される炭素原子数1～6の1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

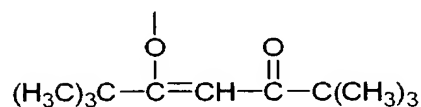
【0015】

R^3 で表される β -ジケトンのエノール体残基としては、例えば、式：

【化5】

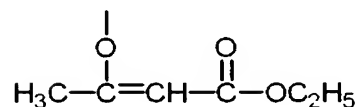


【化6】



で表されるもの等が挙げられる。 β -ケトエステルのエノール体残基としては、例えば、式：

【化7】



で表されるもの等が挙げられる。

【0016】

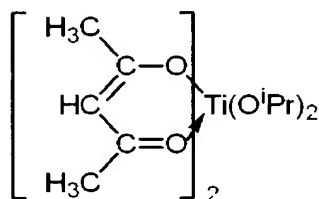
上記一般式(2)中、 p は0～2の整数であり、好ましくは0または2である。

【0017】

上記一般式(2)で示される4官能性チタン化合物としては、例えば、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンテトラキス(2-エチルヘキシオキシド)、チタンテトラノニルオキシド、チタンテトラステアリルオキシド、チタンテトライソプロペノキシド、チタンジイソプロポキシドビス(2,4-ペンタンジオネート)、チタンジブトキシドビス(2,4-ペンタンジオネート)、チタンジイソプロポキシドビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-

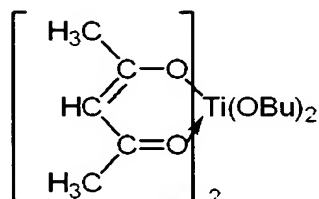
ヘプタンジオネート)、チタンジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)等のチタンアルコキシドが挙げられ、好ましくは、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、特に好ましくは、チタンテトライソプロポキシドが挙げられる。なお、下式中、 iPr はイソプロピル基を表し、 Bu はブチル基を表し、チタンジイソプロポキシドビス(2,4-ペンタンジオネート)は、式:

【化8】



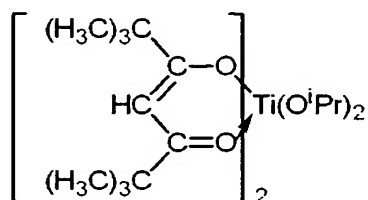
で表される構造のものであり、チタンジブトキシドビス(2,4-ペンタンジオネート)は、式:

【化9】



で表される構造のものであり、チタンジイソプロポキシドビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)は、式:

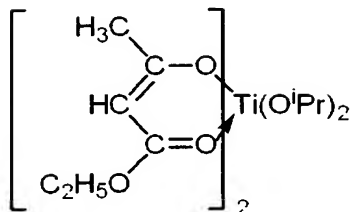
【化10】



で表される構造のものであり、チタンジイソプロポキシドビス(エチルアセトア

セテート) は、式:

【化 1 1】



で表される構造のものである。

【0018】

前記親水性有機溶媒としては、一般式(1)の化合物またはその部分加水分解生成物と、一般式(2)と、水とを溶解するものであれば特に制限されず、例えば、アルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸セロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等が挙げられ、好ましくは、アルコール類、セロソルブ類、特に好ましくはアルコール類が挙げられる。アルコール類としては、一般式(3):



[式中、 R^4 は炭素原子数1～6の1価炭化水素基である]

で示されるアルコールが挙げられる。

【0019】

上記一般式(3)中、 R^4 は、好ましくは炭素原子数1～4、特に好ましくは1～2の1価炭化水素基であり、一般式(3)で表されるアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。アルコールの炭素原子数が増えると生成する球状シリカチタニア微粒子の粒子径が大きくなる。従って、目的とする球状シリカチタニア微粒子の粒子径によりアルコールの種類を選択することが望ましい。

【0020】

また、上記塩基性物質としてはアンモニア、ジメチルアミン、ジエチルアミン等が挙げられ、好ましくは、アンモニア、ジエチルアミン、特に好ましくはアン

モニアが挙げられる。これらの塩基性物質は、所要量を水に溶解した後、得られた水溶液(塩基性)を前記親水性有機溶媒と混合すればよい。

【0021】

このとき使用される水の量は、一般式(1)の4官能性シラン化合物またはその部分加水分解生成物および一般式(2)の4官能性チタン化合物のアルコキシ基1モルに対して0.5～5モルであることが好ましく、0.5～2モルであることがより好ましく、0.6～1モルであることが特に好ましい。水と親水性有機溶媒との比率は、重量比で0.5～10であることが好ましく、0.5～5であることがより好ましく、1～2であることが特に好ましい。塩基性物質の量は、一般式(1)のシラン化合物またはその部分加水分解生成物および一般式(2)の化合物のアルコキシ基1モルに対して0.01～5モルであることが好ましく、0.1～3モルであることがより好ましく、0.5～1.5モルであることが特に好ましい。

【0022】

一般式(1)の4官能性シラン化合物等および一般式(2)の4官能性チタン化合物の加水分解および縮合は、周知の方法、即ち、塩基性物質を含む親水性有機溶媒と水との混合物中に、一般式(1)の4官能性シラン化合物等および一般式(2)の4官能性チタン化合物の混合物を添加することにより行われる。

【0023】

必要に応じて行われる球状シリカチタニア微粒子混合溶液分散液の分散媒を水に変換する工程は、例えば、該分散液に水を添加し親水性有機溶媒を留去する操作(必要に応じてこの操作を繰り返す)により行うことができる。このときに添加される水の量は、使用した親水性有機溶媒および生成したアルコールの量の合計に対して、重量比で、好ましくは0.5～2倍量、より好ましくは0.5～1.5倍量、特に好ましくは0.6～1.2倍量である。

【0024】

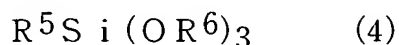
このようにして得られる親水性球状シリカチタニア微粒子は、(A)工程で出発原料として使用される。上記微粒子は、親水性球状シリカチタニア微粒子を含む混合溶媒分散液でもよいが、親水性球状シリカチタニア微粒子混合溶媒分散液に水を添加し、親水性有機溶媒を留去し、水性分散液に変換することで、残存して

いたアルコキシ基が完全に加水分解されるので、親水性球状シリカタニア微粒子を含む水性分散液であることが好ましい。

【0025】

ー親水性球状シリカタニア微粒子の表面疎水化处理((A)工程)ー

(A)工程は、上記親水性球状シリカタニア微粒子の表面に $R^5SiO_{2/3}$ 単位[式中、 R^5 は置換または非置換の、炭素原子数1～20の1価炭化水素基である]を導入して疎水性球状シリカタニア微粒子を得る工程である。例えば、上記親水性球状シリカタニア微粒子を含む混合溶媒分散液または水性分散液に、一般式(4)：



[式中、 R^5 は上記と同じであり、 R^6 は同一または異なり、炭素原子数1～6の1価炭化水素基である]

で示される3官能性シラン化合物もしくはその部分加水分解生成物またはこれらの混合物を添加し、親水性球状シリカタニア微粒子表面を処理して疎水性球状シリカタニア微粒子水性分散液を得ることを有する工程が好ましい。

【0026】

上記一般式(4)中、 R^5 は、好ましくは炭素原子数1～10、特に好ましくは1～6の1価炭化水素基である。 R^5 で表される1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、特に好ましくは、メチル基、エチル基が挙げられる。また、これらの1価炭化水素基の水素原子の一部または全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、好ましくはフッ素原子で置換されていてもよい。

【0027】

R^6 は、好ましくは炭素原子数1～4、特に好ましくは1～2の1価炭化水素基である。 R^6 で表される1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、特に好ましくは、メチル基、エチル基が挙げられる。

【0028】

一般式(4)で示される3官能性シラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン等、または、これらの部分加水分解生成物が挙げられる。

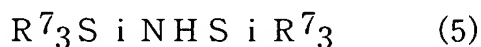
【0029】

一般式(4)で示される3官能性シラン化合物の添加量は、使用された親水性球状シリカチタニア微粒子の SiO_2 単位および TiO_2 単位の合計1モル当り0.001~1モル、好ましくは0.01~0.1モル、特に好ましくは0.01~0.05モルである。

【0030】

—疎水性球状シリカチタニア微粒子の表面トリオルガノシリル化处理((B)工程)—

(B)工程は、上記(A)工程で得られた疎水性球状シリカチタニア微粒子の表面に $\text{R}^7\text{SiO}_{1/2}$ 単位〔式中、 R^7 は同一または異なり、置換または非置換の、炭素原子数1~6の1価炭化水素基である〕を導入する工程である。例えば、前記疎水性球状シリカチタニア微粒子水性分散液の分散媒をアルコール混合物等の水と親水性有機溶媒との混合物からケトン系溶媒に変換し、疎水性球状シリカチタニア微粒子ケトン系溶媒分散液を得ることと、該疎水性球状シリカチタニア微粒子ケトン系溶媒分散液に一般式(5)：



〔式中、 R^7 は同一または異なり、上記と同じである〕

で示されるシラザン化合物、一般式(6)：



〔式中、 R^7 は同一または異なり、上記と同じであり、XはOH基または加水分解性基である〕

で示される1官能性シラン化合物またはこれらの混合物を添加し、前記疎水性球

状シリカチタニア微粒子表面に残存する反応性基をトリオルガノシリル化することとを有してなる工程が好ましい。

【0031】

上記一般式(5)および(6)中、 R^7 は、好ましくは炭素原子数1～3、特に好ましくは1～2の1価炭化水素基である。 R^7 で表される1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、特に好ましくは、メチル基、エチル基が挙げられる。また、これらの1価炭化水素基の水素原子の一部または全部が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等、好ましくは、フッ素原子で置換されていてもよい。

【0032】

Xで表される加水分解性基としては、例えば、塩素原子、アルコキシ基、アミノ基、アシルオキシ基等が挙げられ、好ましくは、アルコキシ基、アミノ基、特に好ましくは、アルコキシ基が挙げられる。

【0033】

球状シリカチタニア微粒子水性分散液または混合溶媒分散液の分散媒を、アルコール混合物等の水および親水性有機溶媒の混合物からケトン系溶媒に変換するには、該分散液にケトン系溶媒を添加し、前記混合物を留去する操作(必要に応じてこの操作を繰り返す)により行うことができる。

【0034】

このとき添加されるケトン系溶媒の量は、使用した親水性球状シリカチタニア微粒子に対して重量比で0.5～5倍量、好ましくは2～5倍量、特に好ましくは3～4倍量である。このケトン系溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等が挙げられ、好ましくはメチルイソブチルケトンが挙げられる。

【0035】

一般式(5)で示されるシラザン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン等が挙げられ、好ましくはヘキサメチルジシラザンが挙げられる。一般式(6)で示される1官能性シラン化合物としては、例えば

、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール等のモノシラノール化合物、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン等のモノクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン等のモノアミノシラン、トリメチルアセトキシシラン等のモノアシルオキシシランが挙げられ、好ましくは、トリメチルシラノール、トリメチルメトキシシラン、トリメチルシリルジエチルアミン、特に好ましくは、トリメチルシラノール、トリメチルメトキシシランが挙げられる。

【0036】

これらの使用量は、使用した親水性球状シリカチタニア微粒子の SiO_2 単位および TiO_2 単位の合計1モルに対して0.1~0.5モル、好ましくは0.2~0.4モル、特に好ましくは0.2~0.3モルである。

【0037】

このシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子は、常法によって粉体として得てもよいし、シラザンとの反応後有機化合物を添加して分散体として得ても良い。

【0038】

<シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の特徴>

本発明の微粒子中におけるチタン原子の含有量は0.001~5重量%であり、好ましくは0.05~1重量%、より好ましくは0.06~0.8重量%である。この含有量が0.001重量%未満の場合には、チタニア複合化の効果が現れず、5重量%を超える場合には、粒子の凝集が生じたり、粒子の形状が球状でなくなったりする。

【0039】

上記微粒子と鉄粉との摩擦帯電量は $-100 \sim -300 \mu\text{C/g}$ であり、好ましくは $-120 \sim -200 \mu\text{C/g}$ 、より好ましくは $-140 \sim -180 \mu\text{C/g}$ である。この摩擦帯電量が $-100 \mu\text{C/g}$ より少ない場合には、負帯電性が低く、トナーに十分な帯電量を付与することができず、 $-300 \mu\text{C/g}$ より多い場合には、負帯電性トナーの帯電量が過剰となる。

【0040】

上記微粒子の嵩密度は0.2~0.4g/mlであり、好ましくは0.25~0.35g/ml、特に好ましくは0.28~0.29g/mlである。この嵩密度が0.2g/ml未満の場合には、上記微粒子の飛散性および付着性が高くなるためにクリーニング性が悪くなり、0.4g/mlを超える場合には、流動性が悪くなる。

【0 0 4 1】

上記微粒子の粒子径は0.01~5 μm であり、好ましくは0.05~0.5 μm 、特に好ましくは0.1~0.2 μm である。この粒子径が0.01 μm より小さい場合には、上記微粒子が凝集することにより、現像剤の流動性、耐ケーキング性、定着性等が不十分なものとなり、5 μm より大きい場合には、感光体の変質や削れ、上記微粒子のトナーへの付着性の低下等の不都合を生ずる。

【0 0 4 2】

＜シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子からなるトナー外添剤＞

本発明のシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子は、トナー外添剤等として使用することができる。該微粒子からなるトナー外添剤(以下、単に「微粒子」とも言う)のトナーに対する配合量は、トナー100重量部に対して、通常0.01~30重量部であり、好ましくは0.1~20重量部、特に好ましくは1~3重量部である。この配合量が少なすぎると、トナーへの付着量が少なく十分な流動性が得られず、多すぎるとトナーの帯電性に悪影響を及ぼすばかりでなく経済的にも不利である。

【0 0 4 3】

該微粒子のトナー粒子表面への付着状態は、単に機械的に付着していても、ゆるく固着されていてもよい。また、この付着した微粒子は、トナー粒子の表面全体を覆っていても、一部だけを覆っていてもよい。さらに、該微粒子は、その一部が凝集体を形成してトナー粒子の表面を覆っていてもよいが、単層粒子の状態で覆っていることが好ましい。

【0 0 4 4】

本発明の微粒子を適用可能なトナー粒子としては、結着樹脂と着色剤とを主成分として含有する公知のトナー粒子が挙げられ、必要に応じて、さらに帯電制御剤等が添加されていてもよい。

【0045】

本発明の微粒子からなるトナー外添剤を添加されたトナーは、例えば、電子写真法、静電記録法等により、静電荷像を現像するために使用される静電荷像現像用等に使用される。前記トナーは、一成分現像剤として使用することができるが、それをキャリアと混合し、二成分現像剤として使用することもできる。二成分現像剤として使用する場合には、上記トナー外添剤を予めトナー粒子に添加せず、トナーとキャリアとの混合時に添加してトナーの表面被覆を行ってもよい。該キャリアとしては、公知のもの、例えば、フェライト、鉄粉等、または、それらの表面に樹脂コーティングされたもの等が使用できる。

【0046】

【実施例】

以下、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明する。なお、下記の実施例は、本発明を何ら制限するものではない。

【0047】

<実施例1>

[シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の合成]

- (I) 親水性球状シリカチタニア微粒子の合成 -

攪拌機と、滴下ロートと、温度計とを備えた5リットルのガラス製反応器にメタノール997.9gと、水66.2gと、28%アンモニア水79.7gとを入れて混合した。この溶液を35℃となるように調整し、攪拌しながらテトラメトキシシラン1861.9gとチタンテトライソプロポキシド3.7gとの混合物および5.4%アンモニア水668.9gを同時に添加し始め、テトラメトキシシランとチタンテトライソプロポキシドとの混合物は6時間かけて、アンモニア水は4時間かけて、それぞれを滴下した。それらの滴下が終了した後も、さらに0.5時間攪拌を継続して加水分解を行うことにより、親水性球状シリカチタニア微粒子の懸濁液を得た。次いで、ガラス製反応器にエステルアダプターと冷却管とを取り付け、前記懸濁液を60～70℃に加熱してメタノール1932gを留去し、その後、水1920gを添加した。次いで、前記懸濁液を70～90℃まで加熱してメタノール823gを留去することにより、親水性球状シリカチタニア微粒子の水性懸濁液を得た。

【0048】

－(II)親水性球状シリカチタニア微粒子の表面疎水化处理((A)工程)－

この水性懸濁液に室温でメチルトリメトキシシラン18.6g(テトラメトキシシラン1モル当り0.01モル)を0.5時間かけて滴下し、滴下後も12時間攪拌を継続し、シリカチタニア微粒子表面を疎水化处理することにより、疎水性球状シリカチタニア微粒子水性分散液を得た。

【0049】

－(III)疎水性球状シリカチタニア微粒子の表面トリオルガノシリル化处理((B)工程)－

前記工程(II)により得られた分散液にメチルイソブチルケトン2310gを添加した後、この分散液を80～110℃に加熱することにより、メタノールと水との混合物2083gを7時間かけて留去した。得られた分散液に、室温において、ヘキサメチルジシラザン240gを添加した後、この分散液を120℃に加熱し、3時間反応させることにより、分散液中のシリカチタニア微粒子をトリメチルシリル化した。次いで、この分散液中の溶媒を減圧下で留去することにより、シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子763gを得た。

【0050】

上記の工程(I)～(III)により得られたシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子について、下記の測定方法1～5に従って、測定を行った。なお、得られた結果を表1に示す。

【0051】

〔測定方法1～5〕

1. シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子のチタン量測定
蛍光X線分析によって定量した。

2. シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の帯電量測定
シリカチタニア微粒子を、濃度が1重量%となるように、キャリアであるフェライト(パウダーテック社製、商品名：FL100)に添加し、振とう機により、10分間混合して、摩擦帯電を行った。この試料0.2gを用いて、帯電量をブローオフ粉体帯電量測定装置(東芝ケミカル(株)製、商品名：TB-200型、窒素ブロー圧

力4.9N/m²、窒素ブロー時間：60秒）で測定した。

3. シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の嵩密度測定

パウダーテスタ(ホソカワミクロン株式会社製、商品名：PT-R型、60メッシュ、25ccカップ)を用いて測定した。

4. シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の粒子径測定

メタノールにシリカチタニア微粒子を、0.5重量%となるように添加し、10分間超音波にかけることにより、該微粒子を分散させた。このように処理した微粒子の粒度分布を、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所製、商品名：LA910)により測定し、そのメジアン径を粒子径とした。

5. シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の形状測定

電子顕微鏡(日立製作所製、商品名：S-4700型、倍率：10万倍)によって観察を行い、形状を確認した。

【 0 0 5 2 】

[外添剤混合トナーの作製]

ガラス転移温度 T_g 60℃、軟化点110℃であるポリエステル樹脂96重量部と、着色剤であるカーミン6BC(住友カラー(株)製)4重量部とを、熔融混練、粉碎および分級することにより、平均粒径7 μ mのトナーを得た。このトナー40gに上記表面処理球状疎水性シリカ微粒子1gをサンプルミルにより混合し、外添剤混合トナーとした。これを用いて、下記の測定方法6に従って、トナー凝集度を測定した。なお、得られた結果を表1に示す。

【 0 0 5 3 】

[測定方法6]

6. トナー凝集度の測定

凝集度は粉体の流動性を表す値で、パウダーテスタ(ホソカワミクロン株式会社製)と、200、100および60メッシュのふるいをこの順序で重ねた三段ふるいを用いて測定した。測定方法としては、トナー粉末5gを三段ふるいの上段の60メッシュのふるいの上にのせ、次いで、該パウダーテスタに2.5Vの電圧を印加し、三段ふるいを15秒間振動させた。その後、60メッシュのふるいに残留した粉体重量 a (g)と、100メッシュのふるいに残留した粉体重量 b (g)と、200メッシュ

のふるいに残留した粉体重量 c (g) とを、それぞれ測定し、その測定値から、下式によって、凝集度を算出した。なお、凝集度が小さいほど流動性が良好となり、凝集度が大きいほど流動性が不良となる。

【数 1】

$$\text{凝集度}(\%) = (a + b \times 0.6 + c \times 0.2) \times 100 / 5$$

【0054】

[現像剤の調製]

外添剤混合トナー 5 部と、平均粒径 $85\mu\text{m}$ のフェライトコアにパーフルオロアルキルアクリレート樹脂およびアクリル樹脂をポリブレンドしたポリマーでコーティングしたキャリア 95 部とを混合して、現像剤を調製した。この現像剤を用いて、下記の測定方法 7 および 8 に従って、トナー帯電量および感光体へのトナー付着について測定した。なお、得られた結果を表 1 に示す。

【0055】

[測定方法 7、8]

7. トナー帯電量の測定

上記現像剤を高温高湿 (30°C 、 $90\%\text{RH}$) または低温低湿 (10°C 、 $15\%\text{RH}$) の条件下に 1 日放置した後、振とう機により 30 秒間混合して、摩擦帯電を行った。それぞれの試料の帯電量を、同一条件下で、ブローオフ粉体帯電量測定装置 (東芝ケミカル (株) 製、商品名: TB-200 型) を用いて測定した。

8. 感光体へのトナー付着測定

上記現像剤を有機感光体が備えられた二成分改造現像機に入れ、30000 枚のプリントテストを行った。該感光体へのトナーの付着は、全ベタ画像での白抜けとして感知できる。なお、白抜けの程度は、10 個以上 $/\text{cm}^2$ の場合には「多い」、1 ~ 9 個 $/\text{cm}^2$ の場合には「少ない」、0 個 $/\text{cm}^2$ の場合には「なし」とした。

【0056】

<実施例 2>

実施例 1 において、工程 (I) でチタンテトライソプロポキシドの量を 37.0g とした以外は同様にして、シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子 778g を得た。

このシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子を用いて、実施例 1 と同様に測定した。この結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

＜比較例 1＞

実施例 1 において、工程(I)でチタンテトライソプロポキシドを用いなかった以外は同様にして、シラン表面処理球状シリカ系微粒子720gを得た。このシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子を用いて、実施例 1 と同様に測定した。この結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

＜比較例 2＞

実施例 1 において、工程(I)でチタンテトライソプロポキシドの量を279.3gとした以外は同様にして、工程(I)および工程(II)を行った。工程(II)で得られた水性分散液を工程(III)に供し、メチルイソブチルケトン2310gを添加した後に、80～110℃に加熱し、メタノールと水との混合物204gを1時間かけて留去したところ、疎水性球状シリカチタニア微粒子の分散体が凝固した。この結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

＜比較例 3＞

実施例 1 において、工程(II)であるメチルトリメトキシシランを用いたシリカチタニア微粒子の表面疎水化処理工程を省略し、工程(I)で得られた親水性球状シリカチタニア微粒子の水性懸濁液を直接工程(III)に供し、メチルイソブチルケトン2310gを添加した後に、80～110℃に加熱し、メタノールと水との混合物458gとを3時間かけて留去したところ、親水性球状シリカチタニア微粒子の分散体が凝固した。この結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

＜比較例 4＞

実施例 1 において、工程(I)で得られた親水性球状シリカチタニア微粒子の水性懸濁液から、メタノールと水との混合物2,705gを5時間かけて留去した後に、80℃で減圧乾燥して、親水性球状シリカチタニア微粒子725gを得た。この親水性

球状シリカチタニア微粒子を用いて、実施例1と同様に測定した。この結果を表1に示す。

【0061】

<比較例5>

実施例1において、工程(I)で得られた親水性球状シリカチタニア微粒子の水懸濁液に、室温でヘキサメチルジシラザン240gを添加し、120℃に加熱し、3時間反応させることにより、シリカチタニア微粒子をトリメチルシリル化し、次いで、メタノールと水との混合物を80℃、減圧下で留去して、シラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子754gを得た。このシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子を用いて、実施例1と同様に評価した。この結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|--------|------|
| チタン含有量(重量%) | 0.07 | 0.7 | 0 | 5.8 | — | 0.07 | 0.07 |
| 摩擦帯電量($\mu\text{C/g}$) | -140 | -180 | -60 | — | — | -350 | -40 |
| 嵩密度(g/ml) | 0.29 | 0.28 | 0.41 | — | — | 0.18 | 0.47 |
| 粒子径(μm) | 0.12 | 0.12 | 0.11 | (凝集) | (凝集) | 11(凝集) | 0.12 |
| 形状 | 球状 | 球状 | 球状 | — | — | 球状 | 球状 |
| 凝集度 | 3 | 3 | 3 | — | — | 72 | 6 |
| 高温高湿下トナー帯電量($\mu\text{C/g}$) | -27 | -35 | -20 | — | — | -23 | -18 |
| 低温低湿下トナー帯電量($\mu\text{C/g}$) | -30 | -39 | -26 | — | — | -49 | -29 |
| トナー付着 | なし | なし | 少ない | — | — | 多い | 少ない |

【0063】

<評価>

実施例1および2のように、所定の条件を満たすシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子の合成工程を経ると、得られるシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子は、本発明の条件を満足するものとなる。この微粒子を用いて、上記の測定を行うと、凝集しにくく分散性がよく、トナー帯電量が環境に影響されず、さらに、トナー付着、感光体の変質や削れも防止できるものとなる。

【0064】

比較例1のように、工程(I)でチタンテトライソプロポキシドを用いないと、得られるシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子は、チタン原子の含有量、摩擦帯電量および嵩密度の点において、本発明の条件を満足しないものとなる。この微粒子を用いて、上記の測定を行うと、トナーは凝集しにくいものの、トナー帯電量が環境に影響されやすく、トナー付着、感光体の変質や削れも若干観察されるため、好ましいものとは言えない。

【0065】

比較例2のように、工程(I)でチタンテトライソプロポキシドの量を著しく増大させると、水とメタノールとの混合物の留去時に、疎水性球状シリカチタニア微粒子の分散体が凝固し、好ましいものとは言えない。

【0066】

比較例3のように、工程(II)である親水性球状シリカチタニア微粒子の表面を疎水化処理する工程を省略すると、水とメタノールとの混合物の留去時に、親水性球状シリカチタニア微粒子の分散体が凝固し、好ましいものとは言えない。

【0067】

比較例4のように、工程(I)で得られた親水性球状シリカチタニア微粒子の水懸濁液から水とメタノールとの混合物を留去して得られた親水性球状シリカチタニア微粒子を用いると、摩擦帯電量、嵩密度および粒子径の点において、本発明の条件を満足しないものとなり、さらに該微粒子の凝集が観察される。この微粒子を用いて、上記の測定を行うと、トナーは凝集するだけでなく、高温高湿の環境において、トナー帯電量が不良であり、トナー付着、感光体の変質や削れも観察され、好ましいものとは言えない。

【0 0 6 8】

比較例 5 のように、工程 (I) で得られた親水性球状シリカチタニア微粒子の水懸濁液を直接工程 (III) に供すると、得られるシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子は、摩擦帯電量および嵩密度の点において、本発明の条件を満足しないものとなる。この微粒子を用いて、上記の測定を行うと、トナーは高温高湿の環境において、トナー帯電量が不良であり、トナー付着、感光体の変質や削れも若干観察され、好ましいものとは言えない。

【0 0 6 9】

【発明の効果】

本発明のシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子を用いることにより、有機感光体との反応や相互作用がないため感光体の変質や削れが生じにくく、分散性に優れており、流動性が良好であるため感光体へのトナー付着が生じない、さらに、トナーに必要な帯電を与えることができ、環境状態に依存されない帯電性を持つシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子からなるトナー用外添剤が得られる。

また、前記トナー用外添剤を用いて、電子写真法、静電記録法等における静電荷像の現像に応用することにより、高画質化が期待できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

有機感光体との反応や相互作用がないため感光体の変質や削れが生じにくく、分散性に優れており、流動性が良好であるため感光体へのトナー付着が生じない、さらに、トナーに必要な帯電量を付与することができ、環境状態に依存されない帯電性を持つシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子からなるトナー用外添剤、および、前記外添剤の製造に有用なシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子、ならびに、その製造方法を提供する。

【解決手段】

チタン原子の含有量が0.001～5重量%であり、鉄粉との摩擦帯電量が $-100 \sim -300 \mu\text{C/g}$ であり、嵩密度が0.2～0.4g/mlであり、粒子径が0.01～5 μm であるシラン表面処理球状シリカチタニア系微粒子およびその製造方法、ならびに、前記微粒子からなる静電荷像現像用トナー外添剤。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 1 3 4 3 9 3 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 0 7 9 1 1 2 8 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第二担当上席 0 0 9 1 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 5 月 1 4 日 |

< 認定情報・付加情報 >

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 5月13日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 3 4 3 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社